

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192424

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 05-265191

(71)Applicant : PHILLIPS PETROLEUM CO

(22)Date of filing : 22.10.1993

(72)Inventor : CLARK JR EARL
SCOGGINS LACY EUGENE
KILE GLENN F

(30)Priority

Priority number : 92 965833 Priority date : 23.10.1992 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF POLY(ARYLENE SULFIDE) POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject granular relatively macromolecular polymer by performing specific treatments to a poly(arylene sulfide) polymer, oligomers and non-polymeric impurities to eliminate the latter two.

CONSTITUTION: This method is comprises dissolving a poly(acrylene sulfide) polymer (e.g. poly(phenylene sulfide) polymer), oligomers and non-polymeric impurities in a mixture of water and a solvent (e.g. N-methyl-2-pyrrolidone) in a mole ratio of 0.3:1 to 1.2:1 at an elevated temperature to give a solution, cooling the solution to a temperature at which the polymer precipitates while the oligomers and impurities remain in the solution, then separating the precipitated polymer from the solution containing the oligomers and impurities at a lower temperature or an approximately near temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192424

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

7308-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-265191

(22)出願日 平成5年(1993)10月22日

(31)優先権主張番号 9 6 5 8 3 3

(32)優先日 1992年10月23日

(33)優先権主張国 米国(U S)

(71)出願人 590000499

フィリップス・ペトロリウム・カンパニー
PHILLIPS PETROLEUM
COMPANY

アメリカ合衆国オクラホマ州パートルズヴ
ィル(番地なし)

(72)発明者 アール・クラーク、ジュニア

アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー
トルズビル, アーバー・ドライブ 1003

(72)発明者 レシー・ユージーン・スコッキンス

アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー
トルズビル, ラリアト・ドライブ 1310

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの精製方法

(57)【要約】

【目的】 ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーからオリゴマーと非ポリマー不純物を除去して、回収が容易な顆粒の形でポリマーを製造する方法。

【構成】 オリゴマー及び非ポリマー不純物と会合状態にあるポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを溶剤、水、及び場合により塩基と、ポリマー、オリゴマー、非ポリマー不純物を実質的に溶解するに足る温度で接触させ；次に、溶液をポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは沈澱するが、一方オリゴマーと非ポリマー不純物は溶液中に留どまるような温度に冷却し、次いで沈澱したポリマーをオリゴマーと不純物を含む溶液から分離することによって、オリゴマーと非ポリマー不純物を除去し回収が容易な顆粒の形でポリマーを製造することができる。この方法によって製造されるポリマー製品に就いても同じように開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】オリゴマーと非ポリマー不純物を除去してポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを精製する方法であって、

a) ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー、オリゴマー及び非ポリマー不純物を適当な溶剤と水とに高められた温度で実質的に溶解して、前記水対前記溶剤のモル比が0.3:1~1.2:1の範囲にある溶液を形成し；

b) 前記溶液をポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを沈澱させるに足る比較的低い温度であるが、しかし前記オリゴマー又は不純物を沈澱させる程には低くない温度に冷却し；そして

c) 前記沈澱したポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを前記オリゴマーと不純物を含む前記溶液から前記比較的低い温度又は略それに近い温度で分離する；各段階を含む、前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの精製方法。

【請求項2】 前記溶剤がアミド、ラクタム、スルホン、スルフィド、エーテル又はハロゲン化芳香族化合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記ポリ（アリーレンスルフィド）がポリ（フェニレンスルフィド）である請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 段階（a）で前記溶液を約185℃を超える温度に加熱する請求項3記載の方法。

【請求項5】 段階（b）で前記溶液を約185℃~約240℃の範囲の温度に冷却する請求項3又は4に記載の方法。

【請求項6】 前記溶剤がN-メチル-2-ピロリドンである請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 前記溶液中に塩基が存在する請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 前記塩基がアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、又はその混合物であり、前記塩基がポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの1モル当たり約0.0002モル~約0.003モルの範囲の量で存在する請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記塩基が水酸化ナトリウムである請求項8記載の方法。

【請求項10】 前記溶液が5重量パーセント未満のポリ（アリーレンスルフィド）を含む請求項1乃至9のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明はポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの精製方法とそれによって製造される組成物に関する。もっと詳しく言えば、より好ましい面では本発明はポリ（フェニレンスルフィド）ポリマーからオリゴマーと非ポリマーの不純物を除去する方法とそれによって製造される組成物に関する。

【0002】ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは

当該技術に公知のものであり、その望ましい耐熱性と耐薬品性の為に広い用途を見出してきた。ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、当該技術に熟練した人々に公知の各種の方法によって、フィルム、繊維、複合材料及び成型部品の製造に有用である。

【0003】ポリ（フェニレンスルフィド）ポリマー生成物の中に存在するオリゴマーとポリマー副産物は、或る種の加工上の問題と最終製品の問題の原因となっている。ポリマー中の高いオリゴマー濃度由来の問題

10 は、金型のプレートアウト（plate out）、ダイ前面の堆積物の増大、排気ダクトの汚染、成型部品中に気泡の混入、腐食、射出成型中の垂れ落ち（drool）、及び射出成型の間のオフガス（off gassing）などを含む。ポリ（フェニレンスルフィド）生成物から幾分かオリゴマーを除去する為に溶剤抽出法が用いられてきたが、しかし、抽出した後でも通常は有害なオリゴマー濃度が残る。このような訳で、オリゴマーと非ポリマー不純物の改良された除去技術に対する必要性が依然として存在する。

20 【0004】時にポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの製造に関連した不利益は、製造されたポリマー粒子の粒子サイズに関するものである。“フラッシュ”プロセスと呼ばれる米国特許第3,800,845号及び同第3,839,302号各明細書に開示されているような方法によってポリマーを回収する時は、ポリマーは比較的低い嵩密度を持ち通常は粉末状の形をしている。低い嵩密度を持ち、粉末状の形をしたポリマーの回収、加工・処理及び取扱いはより一層困難である。或る種の高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの回収で経験した別の問題は、固体粒子の形成の間にポリマーが凝集して大きなずんぐりした塊に成りやすい傾向があることで、これはポリマーの回収を一層困難にする。

30 【0005】従って、減少した量のオリゴマーと不純物を持ち、回収が容易で、更に望ましくは顆粒の形をした比較的高分子量のポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを製造する方法を持つことは望ましいであろう。

40 【0006】本発明に従えば、顆粒状のポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは望ましくないオリゴマーと非ポリマー成分を除去する為に少なくとも三段階のプロセスに掛ける。最初に、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー、オリゴマー及び非ポリマー不純物を完全に溶解するに足る温度で溶剤と水に接触させ、それによって溶液を形成する。次いで、得られた溶液を、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを沈澱させるのに足る温度であるが、しかし、オリゴマーと他の非ポリマー不純物を沈澱させる程には低くない温度に冷却する。最後に、得られたスラリーを高められた温度で分離操作に掛け、固体の精製されたポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを取り出し、それによって液体のオリゴマーと非ポリマー不純物

をポリ(アリーレンスルフィド)から除去する。

【0007】本発明の好ましい具体例では、ポリマーを、溶剤、水および反応器の中でポリマーが凝集して大きな塊になるのを防止するのに足る量の塩基と接触させる。

【0008】本発明によれば、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを適当な溶剤と水、及び、場合により、塩基と、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマーの不純物を溶解するのに足る温度で接触させる。

【0009】本発明の中で有用なポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは当該技術に通常の熟練を有する人々に公知の任意の方法、例えば、米国特許第3,354,129号、同第3,919,177号、同第4,038,261号、同第4,038,262号、同第4,116,947号、同第4,282,347号及び同第4,350,810号各明細書に開示された方法に従って調製されるような物である。ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは、一般にジハロ置換芳香族化合物、硫黄源及び極性の有機化合物を含む反応物を、場合により、アルカリ金属カルボン酸塩および/またはポリハロ芳香族化合物の存在で重合条件下に接触させることによって調製される。

【0010】本発明の目的に適当なポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの例は、ポリ(2,4-トルエンスルフィド)、ポリ(4,4'-ビフェニレンスルフィド)及びポリ(フェニレンスルフィド)である。市場での入手のし易さと其の好ましい性質(例えば、高い耐薬品性、難燃性、及び高い強度と硬さ等)の故に、ポリ(フェニレンスルフィド)が差し当たって好ましいポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーである。

【0011】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの製造中に、幾つかの副産物とオリゴマーが形成される。これらの非ポリマーの副産物とオリゴマーは回収の間に次第にポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと会合するようになる。ここで用いられている“オリゴマー”という言葉は、モノマーに由来する単位を約15未満含むような化合物を指している。非ポリマーの不純物には、未反応のモノマーと、例えばアルカリ金属カルボン酸塩などの他の反応物質が含まれる。適当な溶剤に溶解することによって除去できる非ポリマー不純物は、反応中に製造されるアルカリ金属ハロゲン化物を含むことを意味しない。この物質は、典型的にポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの慣用の回収中に除去される。若しも本発明で使用するポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーがそのようなアルカリ金属ハロゲン化物を含むならば、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマーの不純物を溶剤と水に溶解する前に、無理の無い範囲で可能な限り多くを除去するのが好ましい。アルカリ金属ハロゲン化物の除去は、例えば、ポリマー

を水で、場合により、高められた温度で洗浄することによって行なうことができる。

【0012】また別の方法としては、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマー不純物を適当な溶剤に溶解した後で、而も幾分かの水を添加する前にポリマーと会合しているアルカリ金属ハロゲン化物を除去することができる。この具体例では、アルカリ金属ハロゲン化物が溶剤に比較的不溶性で、その為に固体のアルカリ金属ハロゲン化物をポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー含有溶液から容易に分離することができるように溶剤を選ぶべきである。

【0013】本発明では、任意の適当な溶剤を使用することができる。適当な溶剤とは、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマーの不純物を実質的に溶解できるようなものである。そのような溶剤は反応又は操作に關与する温度と圧力に於いて、常に液体の状態を保つべきである。ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー及びポリマーと会合しているオリゴマーと非ポリマー不純物を溶解する為に本発明で有用な溶剤は、アミド、ラクタム、スルホン、エーテル及びハロゲン化芳香族炭化水素であるが、これらに限定されない。本発明で有用なアミドとラクタムの例には、テトラメチル尿素、N,N'-エチレンジピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドン、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム及びヘキサメチルホスホルアミドが含まれる。本発明で溶剤として有用な可能性の有るスルホンは、スルホラン、ジフェニルスルホン、塩素化ジフェニルスルホンである。本発明で有用な可能性の有るスルフィドは、ジフェニルスルフィドと塩素化ジフェニルスルフィドである。本発明で溶剤として有用なエーテルは、ジフェニルエーテルと塩素化ジフェニルエーテルである。クロロナフタレンは本発明の中で溶剤として有用な好ましいハロゲン化芳香族炭化水素である。

【0014】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマー不純物を溶解する為には適当な溶剤の如何なる量も使用できるが、溶液中のポリマーの濃度は冷却した時の溶液の濾過性によって限定される。

【0015】溶剤中のポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー濃度が溶剤の重量を基準として約25重量パーセント未満になるような溶剤の量を使用するのが好ましい。何故ならば、約25重量パーセントを超えると起こるポリマーの沈澱が混合物の性質に因っては異なる装置又は追加の装置の使用を必要とするからである。即ち、混合物は一般に25重量パーセントを超える濃度ではスラリーと言うよりは寧ろ固相状態にある為である。最も好ましいポリ(アリーレンスルフィド)濃度は、約15重量パーセント〜約25重量パーセントの範囲にある。

【0016】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを

溶解する為に溶剤と一緒に用いられる水の量は、一般に溶剤の1モル当たり約0.3~1.2モルの水、好ましくは、溶剤の1モル当たり0.5~0.8モルの水の範囲にあるのがよい。ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー又は塩基(若しも使用するならば)と会合している水があれば、存在する水のモル数を決定する時にそれも考慮に入れるべきである。

【0017】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー、オリゴマー及び非ポリマー不純物を溶解する段階では、任意の適当な温度を使用することができる。温度はどのようなポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと溶剤が使用されるか、又他に追加の成分が存在するかどうかによって変化するだろう。例えば、ポリ(フェニレンスルフィド)とそれと会合しているオリゴマーと非ポリマー不純物をN-メチル-2-ピロリドンに完全に溶解するのに要する温度は、典型的には、約185℃~約285℃である。一般に、約300℃を超えるような温度は避けるべきである。何故ならば、ポリ(フェニレンスルフィド)が劣化し始めるか、及び/又は溶剤/水の混合物が望ましくない程度に高い圧力を発生する可能性が有るからである。更には、ポリマー、オリゴマー、及び不純物の溶解を更に促進する為に溶液を攪拌するのが好ましい。

【0018】場合により、沈澱してくるポリ(アリーレンスルフィド)が凝集して大きな塊になるのを防止する為に塩基を添加する。本発明で有用な適当な塩基には、アルカリ金属の水酸化物と炭酸塩があるが、これらに限定されない。好ましいアルカリ金属の塩基は水酸化ナトリウムである。

【0019】使用される塩基の量は、通常、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの繰り返し単位1モル当たり約0.0002モル~約0.003モルの塩基、好ましくは、ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの繰り返し単位1モル当たり0.0005モル~約0.01モルの塩基の範囲にある。

【0020】ひと度、固体ポリマーが本質的に完全に溶解したら、攪拌(若し有れば)と加熱を中止する。次いで、溶液を約0.5~1.2℃/分の範囲の速度で冷却する。

【0021】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーは固化するが、オリゴマーと他の非ポリマー不純物は溶液中に留どまるような温度まで溶液を冷却する。例えば、ポリ(フェニレンスルフィド)は、約185℃~約240℃の範囲の温度で、N-メチル-2-ピロリドンと水から沈澱する。溶液が冷却するにつれて、沈澱したポリマーは、溶解したオリゴマーと不純物を含む溶剤中のスラリーと言ったほうが適当であろう。

【0022】ポリマーが沈澱した後、得られるスラリーの冷却を中止し、溶液から固体ポリマーの分離を開始する。分離プロセスの間は、溶解した不純物が確実に溶液

中に留どまるように、スラリー温度を高められた温度に維持する。

【0023】ポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーの場合は、濾過は、通常、約130℃~約200℃の範囲の温度、好ましくは、150~170℃の範囲の温度で行なわれうる。

【0024】分離段階は、液体から固体を分離する為の当該技術に通常の熟練を有する人々に公知の任意の方法によって、例えば、濾過または遠心分離などによって行なうことができる。得られたポリ(フェニレンスルフィド)の沈澱を、溶剤を用いて洗浄若しくは抽出して、ポリマー中に残留する少量のオリゴマー又はポリ副産物を除去できる。好ましくは、少なくとも一回の溶剤洗浄を行なう。溶剤は、好ましくは本発明の第一段階でポリマー生成物の溶解に用いた溶剤である。好ましくは、溶剤はポリマーの沈澱と接触する前に、約140℃~約200℃の温度に加熱する。高められた温度ではオリゴマーは溶剤に溶解するから、加熱した溶剤はより多くのオリゴマーの除去を可能にする。

【0025】以下の実施例では、ポリ(フェニレンスルフィド)(略してPPS)の熔融流量は、ASTM D 1238-86、手順B-自動タイマーを用いた流量の測定法、条件316/5.0(5分間の予熱が使えるように一部修正した)の方法によって測定した。熔融流量の値は10分間当たりのグラム数(g/10分)として表示される。

【0026】ポリマーの分子量分布の測定は、水素炎イオン化検出器に接続した特別製作の高温ゲル透過クロマトグラフィー装置の上で行なった。測定はポリマーの1-クロロナフタレン溶液に就いて220℃で行なった。結果はモル当たりのグラム単位(g/モル)で表わした重量平均分子量(Mw)で報告される。標準較正にはポリスチレンを使用した。

【0027】ポリマーサンプル中の揮発性物質の相対的量は水晶微量はかり(QCM)を使用して測定した。この試験は、固体のPPSサンプルから揮発性物質を気化し、気化した蒸気を水冷の振動水晶の上に集め、振動水晶の振動数の変化によって凝縮した物質の量を推定する方法である。PPSポリマーの秤量したサンプルを、振動水晶が中に入っている蓋でカバーした加熱した(290℃)ステンレス鋼のピーカーの底に置いた。蒸気が水晶上に凝縮するにつれて、水晶の共鳴振動数は沈着した量に比例して減少した。試験値は30分間の試験時間中の水晶の振動数の変化に比例する無次元の相対数として報告される。この報告値が低いということは、試験したサンプルがより高いQCM値を持つサンプルよりも試験温度に於いて揮発性物質の含有量が低かったことを示す。

【0028】ポリマーの粒子サイズは、直径が20.3 cmのステンレス鋼製の米国標準篩の一組と機械振動装

置を用いてポリマー粒子を篩別することによって測定した。篩の寸法(目)は、20、35、60、100、200、325メッシュで、篩の番号の小さなものほど篩の目(開口)が大きいことを示す。ポリマーのサンプル100gを最上段の篩(一番目が粗いもの)の上に入れ、篩のセットを30分間振盪した。各篩の上に残ったポリマーの重量を測定し、結果を元のポリマー重量のパーセンテージとして計算した。

【0029】

【実施例I】この実施例は、水：NMPの異なるモル比を用いた時のNMPと水の混合物からのPPSの再沈澱を実証する。PPSは、340リットル容の反応器の中で、水性の水酸化ナトリウム(NaOH)、水性の水硫化ナトリウム(NaSH)、酢酸ナトリウム、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、及びp-ジクロロベンゼン(DCB)を用いて調製した。

【0030】水性のNaOHと水性のNaSHを別々の加熱容器の中で予備混合した。加温した(約115℃)液体混合物を、NMPと酢酸ナトリウムの入った反応器に装入し、その後続いてNMPのフラッシュを行なっ

た。この混合物を脱水段階に掛け、そこで蒸留によって反応器から水と若干のNMPを除去した。

【0031】次に、溶融したDCBを反応器に約225～230℃で装入し、反応混合物を約230℃で1時間、次いで約264℃で2時間保持した。反応器の内容物を予め減圧状態にした別の容器に移すと、NMPと他*

10

20

*の揮発性物質は反応器の頭上から回収装置に向かってフラッシュした。

【0032】フラッシング操作の後、反応混合物を300Lの脱イオン水を用いて周囲温度で2回洗浄し、次に177℃で脱イオン水300Lで一回洗浄し、最後に150mLの酢酸を含む脱イオン水300Lで177℃で一回洗浄した。洗浄にはPPSのスラリー混合タンクと、次に洗浄液/リンス液からPPSを分離する為にナイロン布帛の移動ベルトフィルター装置を使用した。水分を含んだ濾過したPPSポリマーを次の再沈澱に使用した。

【0033】各実験とも、750gの水分を含んだPPSポリマーと1800gのNMPを3.8リットル容の攪拌機付きのオートクレープに添加した。混合物を脱水して水とNMPの一部を除去した。各混合物に水を添加して、水/NMPのモル比が実験1の0.5から実験4と5の1.2までの範囲になるようにした。混合物を実験1～4では、300rpm、実験5では1000rpmの回転速度で攪拌しながら265℃に加熱し、60分間保持した。混合物を冷却し、温かい中に濾過した後、回収した固体を熱(150℃)NMPでリンスし、脱イオン水で洗浄してNMPを除去した。表IIは、各再沈澱実験の場合の水/NMPモル比と反応器圧力を記する。ポリマーサンプルは、乾燥させて評価に供した。

【0034】

表I

PPSの再沈澱

実験	H ₂ O/NMPの	265℃に於ける圧力
	モル比	kPa
1	0.5	1030
2	0.8	1410
3	1.0	1720
4	1.2	1930
5	1.2*	1930

注) * 1000rpmに於ける値

乾燥したPPSサンプルに就いて粒子サイズ分布を測定し、その結果を図1に示す。最大粒子サイズは、水/NMPのモル比が1.0と1.2の時に得られた。攪拌機の回転速度300rpmから1000rpmの変化は粒子サイズを僅かに減少した。

【0035】小さな反応器と大きな反応器とでは攪拌パターンに可成りの差があるから、これらの結果(図1)は比較的小さな反応器の場合のみ当て嵌るとは言っても、これらの結果は水/NMPのモル比の精確な範囲を選ぶことが大きなPPS粒子を製造する上で極めて重要であることを確かに示している。

【0036】

【実施例II】この実施例では、NaOH添加量、冷却速度、水/NMPモル比がPPSの再沈澱に与える効果を研究する。一連のPPSサンプルを実施例Iに記述した様にして調製し、次いで各の湿った、濾過したポリマーを下記のように再沈澱した。

【0037】表IIは実験6、7、8、9の再沈澱の実験に使用した条件の他に、回収したポリマーの性質も併せて記述する。粒子サイズのプロットは図2に示されている。

【0038】

40

表III
PPSの再沈澱

ポリマー	5	7	8	9
湿ケーキ, kg	82.6	101.6	71.4	100
NMP, kg	140	213	140	140
頭上からの脱水液体, kg	48.6	55.8	35.8	56.7
水/NMPのモル比	0.5	0.83	0.8	0.8
50%NaOH, kg	0	9.7	4.85	2.45
265℃の浸漬時間, 分	7	60	60	60
265℃での圧力, MPa	1.57	2.25	2.07	2.09
149℃迄の冷却時間, 分	177	161	169	110
反応器	清浄	清浄	清浄	汚れてる
粒子サイズ	非常に小	中程度	大きい	非常に大
溶融流量, g/10分	218	199	265	105
再沈澱前のQCM	1.17	0.87	1.02	0.75
再沈澱後のQCM	0.5	0.41	0.46	0.05
回収したポリマー, kg	29	23	13	17

実験6ではNaOHは加えず、冷却はゆっくり、そして水/NMPのモル比は低かった。得られた粒子は非常に小さかった。実験7ではNaOHの添加量は最高、冷却は速く、水/NMPのモル比は高かった。適度なサイズの粒子が得られた。

【0039】実験8では、NaOHの添加量は中程度、冷却は速く、水/NMPのモル比は高かった。PPSの粒子は大きかった。実験9では、NaOHの添加量は最低で、冷却は速く、水/NMPのモル比は高く、2回目

の冷NMPの装入は216℃であった。この処理は非常に大きな粒子を与えたが、反応器はポリマーで汚染された。

【0040】各実験でQCM試験によって測定した揮発性物質は、再沈澱したPPSの方が再沈澱の段階の無かった対応ポリマーよりも低かった。ゆっくりと冷却し、水酸化ナトリウムを添加せずに行なった実験6は確かに反応器は清浄であった。しかし、より商業的に望ましい冷却速度では、水酸化ナトリウムの添加は奇麗な反応器を得るには有益である。本発明の実験7と8では沈澱後の反応器は清浄であった。216℃で2回目の冷NMPを添加した実験9では、反応器は汚染された。

【0041】これらの結果は、約0.8の水/NMPのモル比と水酸化ナトリウムの存在が、反応器内面へのポリマーの付着が無く、受容できる冷却速度に於いて成功裡にポリマー粒子の大きいPPSを再沈澱させることを示している。

【0042】

【実施例III】この実施例は、本発明の再沈澱の更に別

の例を示す。実施例Iに述べたのと同じようにして一連のPPSポリマーを調製し、水分を含む濾過した生成物の各を320リットル容の反応器の中で再沈澱させた。

【0043】各実験とも、湿ったPPSサンプルを140kgのNMPと混合し、水と一部のNMPを除去する為に脱水した。水/NMPのモル比を所望の水準に調節する為に水を加えた。実験10と16を除いた他の総ての実験では、混合物にNaOHも添加した。次に、この混合物を265℃に加熱し、所望する混合時間攪拌（回転速度400rpm）しながらその温度に保った。混合物を500rpmで攪拌しながら冷却し、温かいうちに振盪スクリーン上で濾過し、固体を177℃の脱イオン水で30分間洗浄し、濾過し、乾燥した。

【0044】これらの実験の結果は表IIIに要約する。再沈澱実験10と16は、水酸化ナトリウムを添加しないで行なった比較実験であり、両方の実験とも汚染した反応器を与えた。実験11で製造された非常に細かい粉末は、恐らく出発ポリマーの分子量が低かった（高い溶融流量によって示されるように）為であろう。水の添加量をもっと多くしたらポリマーは粉末ではなく粒子となっただろう。

【0045】本発明の実験12、13、14、15、17、18では、PPS粒子を製造するのに水酸化ナトリウムを用いたが、反応器は奇麗な状態に残された。再沈澱混合物を冷却する為に幾つかの異なる冷却速度を用いたが、満足のできるものであった。

【0046】

表III
PPSの再沈澱

ポリマー	10	11	12	13	14	15	16	17	18
澱ケーキ, kg	81.3	79.8	71.4	98.3	83.8	79.1	65.0	83.9	69.0
釜頂部の排水流量, kg	46.2	48.0	45.2	59.0	52.8	44.4	38.4	52.7	40.9
水/NMPのモル比	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
NaOH/NMPのモル比	0	0.022	0.022	0.022	0.022	0.011	0	0.022	0.022
265℃の保持時間, 分	63	63	63	74	60	63	60	60	60
265℃での圧力, MPa	1.56	1.53	2.00	2.01	1.97	2.05	2.04	2.05	2.12
104℃での冷却時間, 分	175	183	192	259	175	183	178	198	188
粒子サイズ	小	粉末*	小	小	大	大	大きな塊	小	小
溶解流量, g/10分									
再沈澱前	193	262	145	141	176	157	187	—	139
再沈澱後	348	—	107	128	135	72	155	270	57
再沈澱後のQCM	—	—	1.3	1.6	1.5	1.2	1.4	—	1.2
再沈澱後のQCY	—	—	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2
回収ポリマーの量, kg	0	0	14	23	18	14	16	25	10
反応器の状態	汚れ	清浄	清浄	清浄	清浄	清浄	汚れ	清浄	清浄

傍注) * 濾過できなかった位に非常に細かい物質。

再沈澱は、結果としてポリマー分子量の増加を齎らした。再沈澱前のポリマー14のMwは51,000g/モルであり、再沈澱後のポリマーのMwは57,000g/モルであった。図3は再沈澱がポリマーの低分子部分の多くを除去したことを示している。このことは、再沈澱によって溶解流量とQCM揮発性物質が減少することが同じように示されている(表III)。

【0047】

【実施例IV】成型部品の機械的性質に与える再沈澱の効果を決定する為に再沈澱したPPSのサンプルを射出成型用のコンパウンドに加工した。コンパウンド19は商業製品のPPSサンプル(銘柄PR10、Phillips 66 Company)から造った。コンパウンド20と21は、実施例Iに述べたようにして造り、実施例IIIに記述したように水、NMP及びNaOHから再沈澱した本発明のPPSサンプル14と16から造った。

【0048】各コンパウンドは、38.3重量%のポリ*

表IV
PPSの機械的性質

コンパウンド	19	20	21
引っ張り強さ, MPa	130	144	143
伸び, %	1.0	1.14	1.17
アイゾッド衝撃強さ, J/m			
ノッチ入り試験片	59	64	59
ノッチ無し試験片	(測定せず)	510	500

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用した水の量が回収したポリマーの粒子サイズに与える影響をグラフに描いたものである。

【図2】本発明で使用した塩基の量が回収したポリマーの粒子サイズに与える影響をグラフに描いたものであ

* マー、40重量%のOwens-Corning社製品のガラス繊維OC497EE、1重量%の協和化学工業(株)製品のハイドロタルサイトDHT-4A、0.25重量%のPhillips Chemical Company製品のポリエチレンTR-161、及び0.45%のICI社製品のポリエーテルエーテルケトン(PEEK)380Pから調製した。各混合物をドライブレンドし、直径3.8cmのDavis-Standardの押出機の中で、327~338℃の設定温度で熔融押出した。押出物を細断し、Arburg ECO射出成型機を用いて試験片に射出成型した。各成型部品は試験前に200℃で2時間アニールした。機械的性質はASTMの手順D 638に従って測定した。

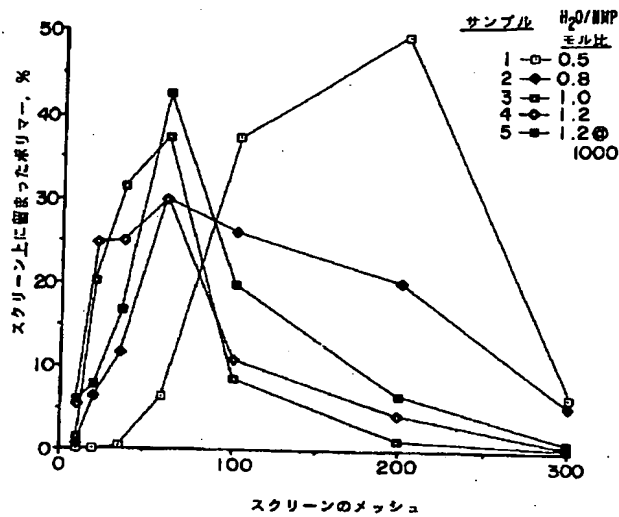
【0049】得られた部品の機械的性質を表IVに掲載する。商業製品のポリマーと二つの発明ポリマーから造ったコンパウンドの性質の間には殆ど差が無かった。

【0050】

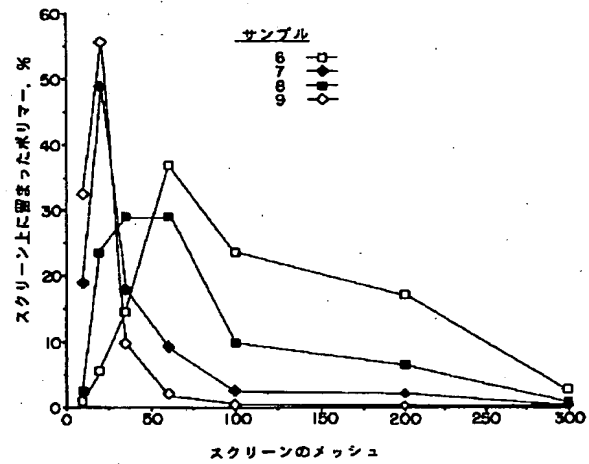
る。

【図3】ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと本発明に従って処理した後の同じポリマーに対するゲル透過クロマトグラフィーの結果を比較したものである。

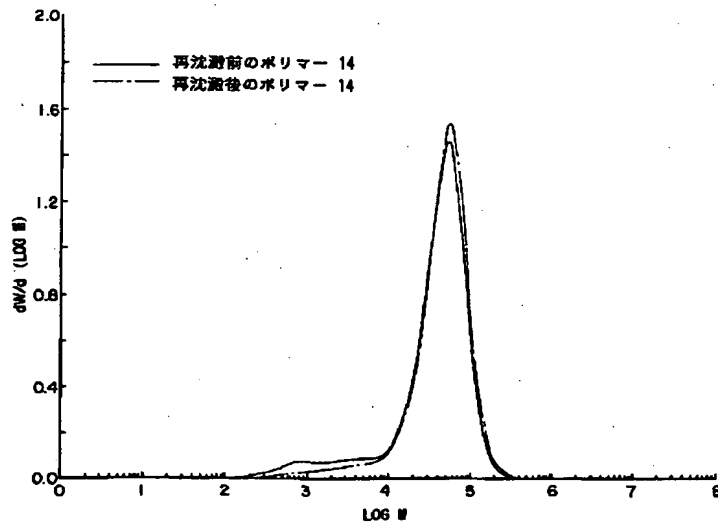
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 グレン・フランク・キル
アメリカ合衆国テキサス州79007, ボーガ
ー, プリムローズ 1604

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.